

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

43890-449

Kamei, et al.

October 10, 2000

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-212356

出 願 人

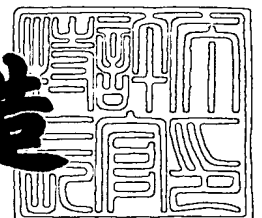
Applicant (s):

松下電器産業株式会社

2000年 9月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3072473

【書類名】 特許願

【整理番号】 2913020733

【提出日】 平成12年 7月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00
H01L 21/205

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 亀井 英徳

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 品川 修一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 武石 英見

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 p型窒化物半導体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の上に、該基板の温度を略950℃以上に保持して、p型ドーパント源と窒素源とIII族源とを導入することにより、前記基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成するp型窒化物半導体層形成工程と、

前記p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程と、を備えるp型窒化物半導体の製造方法であって、

前記冷却工程における前記基板の温度が略950℃から略700℃まで降下する間において、p型窒化物半導体層がその低抵抗性を維持できる雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合わせにより冷却することを特徴とするp型窒化物半導体の製造方法。

【請求項2】 前記雰囲気の水素濃度と前記冷却時間の組合わせが、前記雰囲気の水素濃度(%)をX軸、前記冷却時間(分)をY軸とし、座標を(X、Y)として、点A(50、1.0)、点B(30、1.8)、点C(10、4.1)、点D(0、15)、点E(0、0.5)、及び点F(50、0.5)で表される各点によって囲まれた領域A B C D E F内で規定されることを特徴とする請求項1に記載のp型窒化物半導体の製造方法。

【請求項3】 基板の上に、該基板の温度を略950℃以上に保持して、p型ドーパント源と窒素源とIII族源とを導入することにより、前記基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成するp型窒化物半導体層形成工程と、

前記p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程と、を備えるp型窒化物半導体の製造方法であって、

前記冷却工程における前記基板の温度が略800℃の時点において、p型窒化物半導体層がその低抵抗性を維持できる雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合わせにより冷却することを特徴とするp型窒化物半導体の製造方法。

【請求項4】 前記雰囲気の水素濃度と前記冷却速度の組合わせが、前記雰囲気の水素濃度(%)をX軸、前記冷却速度(℃/分)をY軸とし、座標を(X、Y)として、点O(50、250)、点P(30、140)、点Q(10、61)

、点R（0、17）、点S（0、500）、及び点T（50、500）で表される各点によって囲まれた領域OPQRST内で規定されることを特徴とする請求項3に記載のp型窒化物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光素子や受光素子、ダイオード、トランジスタ等に用いられるGaN系III族窒化物半導体のうちのp型窒化物半導体、特に、形成後のアニーリング処理が不要なp型窒化物半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ますます情報量が増大する光情報処理装置等に用いられる短波長の発光素子の材料として、比較的バンドギャップが大きいGaN系III族窒化物半導体が注目されている。これらダイオード素子やレーザ素子等の発光素子にはその接合面の近傍でキャリアを再結合させ、その再結合光を放射するpn接合を有する構成が不可欠である。良く知られているように、Mg等のアクセプタがドーブされてなるp型窒化物半導体は、Mgの活性化率がドナーと比べて著しく低いため、低抵抗のp型窒化物半導体を得るのは容易でない。

【0003】

そこで、従来は、形成後に室温に戻しても高抵抗であったp型窒化物半導体に対して熱処理（ポストアニーリング）を行なって、Mgと水素とからなる複合体の水素をMgから解離させることにより、低抵抗のp型窒化物半導体を得る方法が一般に行なわれている。しかしながら、生産性の向上を図るためにも、ポストアニーリングを行わずに低抵抗のp型窒化物半導体を得る研究が進められつつある。

【0004】

以下、特開平10-135575号公報に開示されている、ポストアニーリングが不要な従来のp型窒化物半導体の製造方法について説明する。

【0005】

この公報には、有機金属気相成長 (MOVPE) 法を用いて、サファイアからなる基板上に、TMG等のIII族源、アンモニア等の窒素源及びp型ドーパントを含む有機Mg化合物を、濃度が0.8容量%～20容量%の水素ガスを含む窒素ガスをキャリアガスとして導入し、基板温度を1100℃としてp型窒化物半導体を成長させる方法を開示している。これにより、Mgと水素とからなる複合体の形成が阻止されることにより、成長時に低抵抗性を示すp型窒化物半導体を得ている。さらに、冷却工程においては、約32容量%のアンモニアを含む窒素ガスの雰囲気中で350℃まで降温し、その後、アンモニアの導入を停止して室温まで降下させる方法を開示している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記従来のポストアニーリングを行わないp型窒化物半導体の製造方法は以下のような問題がある。すなわち、前記公報の発明者らがその後公開した論文 (Applied Physics Letters, vol. 72, (1998), p. 1748) に示しているように、結晶成長工程における水素濃度が2.4%から3.7%に増加しただけで大幅にMgの活性化が劣り、非常に低い水素濃度で成長させなければ、成長時にp型窒化物半導体を得ることができない。その上、低い水素濃度でp型窒化物半導体を成長させると、表面マイグレーションが不十分となるため、表面上の最適位置に所定の原子が配置されず、良質な結晶が得られない。

【0007】

本発明は、前記従来の問題を解決し、ポストアニーリングを行なうことなく良質なp型窒化物半導体を得られるようにすることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するため、本発明は、p型窒化物半導体層形成工程において低抵抗なp型窒化物半導体を形成した後、冷却工程における特定の基板温度範囲、即ちp型窒化物半導体層中のp型ドーパントの不活性化が生じる基板温度範囲、である略950℃～略700℃において、冷却条件に工夫を施したものである。

【 0 0 0 9 】

第 1 の p 型窒化物半導体の製造方法は、前記特定の基板温度範囲において、p 型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合わせで p 型窒化物半導体層を冷却することを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

また、第 2 の p 型窒化物半導体の製造方法は、前記特定の基板温度範囲において、p 型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合わせで p 型窒化物半導体層を冷却することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

こうすることで、p 型窒化物半導体の低抵抗性を p 型半導体として実用可能な範囲内に維持することができる。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

請求項 1 に記載の発明は、基板の上に、該基板の温度を略 9 5 0 ℃以上に保持して、p 型ドーパント源と窒素源と III 族源とを導入することにより、前記基板上に低抵抗の p 型窒化物半導体層を形成する p 型窒化物半導体層形成工程と、前記 p 型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程と、を備える p 型窒化物半導体の製造方法であって、前記冷却工程における前記基板の温度が略 9 5 0 ℃から略 7 0 0 ℃まで降下する間において、p 型窒化物半導体層がその低抵抗性を維持できる雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合わせにより冷却することを特徴とするものであり、冷却工程における p 型ドーパントの不活性化を抑制することができるという作用を有する。

【 0 0 1 3 】

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の発明において、前記雰囲気の水素濃度と前記冷却時間の組合わせが、前記雰囲気の水素濃度 (%) を X 軸、前記冷却時間 (分) を Y 軸とし、座標を (X、Y) として、点 A (5 0、1. 0)、点 B (3 0、1. 8)、点 C (1 0、4. 1)、点 D (0、1 5)、点 E (0、0. 5)、及び点 F (5 0、0. 5) で表される各点によって囲まれた領域 A B C

DEF内で規定されることを特徴とするものであり、冷却工程におけるp型ドーパントの不活性化をより確実に抑制することができるという作用を有する。

【0014】

請求項3に記載の発明は、基板の上に、該基板の温度を略950℃以上に保持して、p型ドーパント源と窒素源とIII族源とを導入することにより、前記基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成するp型窒化物半導体層形成工程と、前記p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程と、を備えるp型窒化物半導体の製造方法であって、前記冷却工程における前記基板の温度が略800℃の時点において、p型窒化物半導体層がその低抵抗性を維持できる雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合わせにより冷却することを特徴とするものであり、冷却工程におけるp型ドーパントの不活性化を抑制することができるという作用を有する。

【0015】

請求項4に記載の発明は、請求項3に記載の発明において、前記雰囲気の水素濃度と前記冷却速度の組合わせが、前記雰囲気の水素濃度(%)をX軸、前記冷却速度(℃/分)をY軸とし、座標を(X、Y)として、点O(50、250)、点P(30、140)、点Q(10、61)、点R(0、17)、点S(0、500)、及び点T(50、500)で表される各点によって囲まれた領域OPQRST内で規定されることを特徴とするものであり、冷却工程におけるp型ドーパントの不活性化をより確実に抑制することができるという作用を有する。

【0016】

ここで、特定のガスの雰囲気の水素濃度とは、その雰囲気におけるそのガスの容量比をいう。

【0017】

以下に、本発明のp型窒化物半導体の製造方法に係わる実施の形態の具体例を、図面を参照しながら説明する。

【0018】

(実施の形態1)

図1は、本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体を示す構成断面図を示

している。図 1 に示すように、サファイアからなる基板 1 1 上には、Ga N からなるバッファ層 1 2 と、Ga N からなる p 型窒化物半導体層 1 3 とが順次形成されている。

【 0 0 1 9 】

具体的には、基板 1 1 を反応管（図示せず）内の基板ホルダーに保持し、基板 1 1 の温度を約 1 0 0 0 ℃として窒素ガス及び水素ガスを流しながら、基板 1 1 の表面をクリーニングした。

【 0 0 2 0 】

次に、基板 1 1 の温度を約 5 5 0 ℃にまで降下させ、キャリアガスとして窒素ガスを流しながら、アンモニアとトリメチルガリウム（以下、TMG と略称する。）を供給して、基板 1 1 の表面上に、バッファ層 1 2 を形成した。

【 0 0 2 1 】

次に、反応管への TMG の供給を一旦止めて、基板温度を約 1 0 5 0 ℃にまで昇温した後、キャリアガスとして窒素ガス及び水素ガスを流しながら、アンモニアと TMG とビスシクロペンタジエニルマグネシウム（以下、C p₂Mg と略称する。）を供給して、p 型ドーパントである Mg をドーブした Ga N からなる p 型窒化物半導体層 1 3 を、バッファ層 1 2 上に形成した。

【 0 0 2 2 】

次に、反応管への TMG と C p₂Mg との供給を停止した後、雰囲気ガスとして、窒素ガスと水素ガスとアンモニアを流しながら、基板 1 1 の温度を 1 0 5 0 ℃から 7 0 0 ℃まで降下させ、さらにこの後、水素ガスとアンモニアの供給を停止して、雰囲気ガスとして窒素ガスを流しながら、基板 1 1 の温度が 1 0 0 ℃以下になるまで冷却した。

【 0 0 2 3 】

ここで、本発明の第 1 の p 型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程において、基板温度が略 9 5 0 ℃～略 7 0 0 ℃の間で、p 型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合わせで p 型窒化物半導体層を冷却することが特徴であり、以下にこのことについて説明する。

【 0 0 2 4 】

本発明者らは、略 9 5 0℃以上の基板温度で p 型窒化物半導体を形成した後の冷却工程において、特に基板の温度範囲が略 9 5 0℃～略 7 0 0℃の間において、雰囲気中存在する水素により p 型窒化物半導体の正孔キャリア濃度が低減されるという事実を発見した。

【 0 0 2 5 】

図 2 は、本発明の一実施の形態に係る p 型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する基板保持温度依存性を示すグラフである。即ち、基板温度 1 0 5 0℃で Mg ドープ GaN 層を形成した後、冷却工程において、ある基板温度で 1 0 分間保持して、その後室温まで冷却した場合の p 型窒化物半導体の正孔キャリア濃度を示したものであり、横軸に 1 0 分間保持した基板温度を、縦軸に正孔キャリア濃度をプロットしたものである。冷却工程における雰囲気は、窒素をベースとして、アンモニア濃度を 2 0 % とし、水素濃度を 3 0 % と 0 % の 2 通りで行った。図 2 から明らかなように、水素濃度が 3 0 % の場合、略 8 0 0℃を最小点として 9 5 0℃～7 0 0℃の温度域で正孔キャリア濃度の著しい低下がみられた。一方、水素濃度が 0 % の場合は、同じ温度域で正孔キャリア濃度の低下がみられたが、その程度は小さかった。即ち、9 5 0℃～7 0 0℃の温度範囲において雰囲気中存在する水素濃度に応じて、p 型窒化物半導体の正孔キャリア濃度が低下することが明らかとなった。この正孔キャリア濃度の低下は、p 型窒化物半導体中の p 型ドーパントが水素と結合して不活性化するためと推測される。水素濃度が 0 % の場合でも若干の低下が生じたのは、アンモニアが分解して生じた水素が影響したものと考えられる。

【 0 0 2 6 】

さらに、本発明者らは、冷却工程において、基板温度が略 9 5 0℃から略 7 0 0℃まで降下する冷却時間と、正孔キャリア濃度の関係を調べた。

【 0 0 2 7 】

図 3 は、本発明の一実施の形態に係る p 型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する略 9 5 0℃から略 7 0 0℃までの基板冷却時間依存性を示すグラフである。即ち、基板温度 1 0 5 0℃で Mg をドーブした GaN 層を形成した後、冷却工程において、種々の冷却速度で 7 0 0℃まで冷却し

、その後室温まで冷却した場合の p 型窒化物半導体の正孔キャリア濃度を示したものであり、横軸に基板温度が略 9 5 0℃から略 7 0 0℃まで降下するのに要する冷却時間を、縦軸に正孔キャリア濃度をプロットしたものである。冷却速度は少なくとも基板温度が略 9 5 0℃～略 7 0 0℃の間はほぼ一定となるように制御した。冷却工程における雰囲気は、窒素をベースとして、アンモニア濃度を 2 0 %とし、水素濃度を 5 0 %、3 0 %、1 0 %、及び 0 %の 4 通りで行った。図 3 から明らかなように、いずれの水素濃度においても、冷却時間が長くなるに伴い正孔キャリア濃度が低下した。図 3 から、室温での正孔キャリア濃度が約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となる冷却時間を求めた結果、水素濃度が 5 0 %、3 0 %、1 0 %、及び 0 %の場合で、各々 1. 0 分、1. 8 分、4. 1 分、及び 1 5 分であった。即ち、p 型半導体として実用的な約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上を確保するためには、水素濃度が 5 0 %、3 0 %、1 0 %、及び 0 %の場合で、基板温度が略 9 5 0℃から略 7 0 0℃までの冷却時間が各々 1. 0 分、1. 8 分、4. 1 分、及び 1 5 分以内とする必要があることが分かった。

【 0 0 2 8 】

図 4 は、本発明の一実施の形態に係る p 型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における雰囲気の水素濃度と略 9 5 0℃から略 7 0 0℃までの基板冷却時間の関係を示すグラフである。

【 0 0 2 9 】

上述の結果より、p 型窒化物半導体を形成した後の冷却工程において、基板温度が略 9 5 0℃から略 7 0 0℃まで降下する間に、p 型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合わせとして、図 4 に示すように、雰囲気の水素濃度 (%) を X 軸、基板温度が略 9 5 0℃～略 7 0 0℃の間の冷却時間 (分) を Y 軸とし、座標を (X、Y) として、点 A (5 0、1. 0)、点 B (3 0、1. 8)、点 C (1 0、4. 1)、点 D (0、1 5)、点 E (0、0. 5)、及び点 F (5 0、0. 5) で表される各点によって囲まれた領域 A B C D E F 内で規定される組合わせを選択することが好ましい。ここで、水素濃度に関係なく直線 E F で規定される下限の冷却時間が 0. 5 分であるのは、これより短い冷却時間で冷却すると、熱衝撃により p 型窒化物半導体にクラックが入りやす

くなるからである。

【 0 0 3 0 】

(実施の形態 2)

本発明の第 2 の p 型窒化物半導体の製造方法によって、第 1 の実施の形態と同様に図 1 に示す断面構造の p 型窒化物半導体を作製した。

【 0 0 3 1 】

まず、第 1 の実施の形態と同様の方法を用いて、図 1 に示すように、基板 1 1 上に、バッファ層 1 2 と、p 型窒化物半導体層 1 3 を順次形成する。

【 0 0 3 2 】

ここで、本発明の第 2 の p 型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程における基板の温度が略 8 0 0 ℃の時点において、p 型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合わせで p 型窒化物半導体層を冷却する。

【 0 0 3 3 】

図 2 に示したように、基板温度が略 9 5 0 ℃～略 7 0 0 ℃の間において、最も p 型ドーパントの不活性化が顕著に進行するのは、基板温度が略 8 0 0 ℃である。したがって、基板温度が略 8 0 0 ℃付近にある時間を極力短くすること、言い換えれば、略 8 0 0 ℃での冷却速度を所定の値以上にすることが、p 型窒化物半導体の低抵抗性を維持する上で効果的である。

【 0 0 3 4 】

そこで、図 3 から、p 型半導体として実用的な約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上を確保するためには、基板温度が略 8 0 0 ℃における冷却速度が、水素濃度が 5 0 %、3 0 %、1 0 %、及び 0 % の場合に、各々 2 5 0 ℃/分、1 4 0 ℃/分、6 1 ℃/分、及び 1 7 ℃/分以上とする必要があることが分かった。

【 0 0 3 5 】

図 5 は、本発明の一実施の形態に係る p 型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における雰囲気の水素濃度と略 8 0 0 ℃における基板冷却速度の関係を示すグラフである。

【 0 0 3 6 】

上述の結果より、p 型窒化物半導体を形成した後の冷却工程において、基板温

度が略 8 0 0℃で、p 型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合わせとして、図 5 に示すように、雰囲気の水素濃度 (%) を X 軸、基板温度が略 8 0 0℃での冷却速度 (℃/分) を Y 軸とし、座標を (X、Y) として、点 O (5 0、2 5 0)、点 P (3 0、1 4 0)、点 Q (1 0、6 1)、点 R (0、1 7)、点 S (0、5 0 0)、及び点 T (5 0、5 0 0) で表される各点によって囲まれた領域 O P Q R S T 内で規定される組合わせを選択することが好ましい。ここで、水素濃度に関係なく直線 S T で規定される上限の冷却速度が 5 0 0℃/分であるのは、これより速い冷却速度で冷却すると、熱衝撃により p 型窒化物半導体にクラックが入りやすくなるからである。

【 0 0 3 7 】

基板 1 1 には、サファイア以外に、S i C、スピネル、S i、G a A s 等の窒化物半導体とは異種材料からなるものを用いることができ、また、G a N 等の窒化物半導体からなるものを用いることもできる。基板 1 1 が異種材料からなる場合は、基板 1 1 とその上に形成する p 型窒化物半導体層 1 3 との間に、窒化物半導体と基板 1 1 との結晶の格子不整合を緩和するために、略 4 0 0℃～略 6 0 0℃の低い基板温度で G a N 等からなるバッファ層 1 2 を形成する。基板 1 1 が窒化物半導体からなる場合は、バッファ層 1 2 を形成することなく、基板 1 1 上に直接に p 型窒化物半導体層 1 3 を形成することができる。

【 0 0 3 8 】

p 型窒化物半導体層 1 3 は、予め基板 1 1 の上に n 型窒化物半導体層や窒化物半導体からなる活性層を形成した後に、この上に形成することで、p n 接合を有する素子層構成とすることもできる。

【 0 0 3 9 】

p 型窒化物半導体層 1 3 は、基板 1 1 の温度を略 9 5 0℃以上に保持して、p 型ドーパント源と窒素源と III 族源とを導入することにより形成することができる。基板温度としては、略 9 5 0℃～略 1 2 0 0℃の範囲が望ましい。基板温度が 9 5 0℃より低いと、p 型窒化物半導体層 1 3 の形成過程において p 型ドーパントが水素と結合して不活性化しやすくなり、低抵抗な p 型窒化物半導体層が形成できないからであり、1 2 0 0℃より高いと、良好な結晶性を有する p 型窒化

物半導体層が形成困難となるからである。

【 0 0 4 0 】

p 型窒化物半導体層 1 3 は、Ga N や Al Ga N、In Ga N、In Al Ga N 等の単層、若しくはこれらの層を積層したものをを用いることができるが、略 9 5 0 ℃ 以上の基板温度で良好な結晶性が得られやすい $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x < 1$)、またはこれに微量の In がドーピングされたものをを用いることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

p 型窒化物半導体層 1 3 の p 型ドーパントとしては、Mg や Zn、Cd、C 等を用いることができるが、比較的容易に p 型伝導が得られる Mg を用いることが好ましい。p 型ドーパントの濃度は、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 未満とすることが望ましい。p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ よりも低くなると、p 型窒化物半導体層 1 3 の正孔キャリア濃度が低くなり、また、p 型窒化物半導体層 1 3 の上に電極を形成する際にオーミック接触抵抗が高くなるからであり、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ よりも高くなると、p 型ドーパントを高濃度にドーピングしたことに起因して p 型窒化物半導体層 1 3 の結晶性が悪くなり、p 型伝導が得られにくくなるからである。

【 0 0 4 2 】

p 型窒化物半導体層 1 3 を形成する際の反応管内の雰囲気は、濃度が 5 % ~ 7 0 % 程度の水素を含むことが好ましく、濃度が 1 0 % ~ 3 0 % 程度の水素を含むことがさらに好ましい。濃度が 5 % より低くなると、形成表面での原子のマイグレーションが低下することで p 型窒化物半導体層 1 3 の結晶性の劣化が生じるようになり、且つ、p 型窒化物半導体層 1 3 への p 型ドーパントの取り込まれ率が低下するからであり、濃度が 7 0 % を越えると、p 型窒化物半導体層 1 3 の形成過程における水素による p 型ドーパントの不活性化が生じるようになるからである。

【 0 0 4 3 】

冷却工程は、少なくとも基板温度が略 9 5 0 ℃ を下回るまでの間は、雰囲気のアモニア濃度が 5 % 以上であることが好ましい。アモニア濃度が 5 % より低いと、p 型窒化物半導体表面から窒素が脱離して表面の結晶性が劣化しやすくな

るからである。

【 0 0 4 4 】

また、冷却工程は、基板温度が略 9 5 0 ℃～略 7 0 0 ℃の間は、雰囲気のア
ンモニア濃度が 3 0 % 以下であることが好ましい。アンモニア濃度が 3 0 % より高
いと、アンモニアの熱分解で生じる水素が増加して p 型窒化物半導体の正孔キャ
リア濃度が低下しやすくなるからである。

【 0 0 4 5 】

【実施例】

以下、本発明の p 型窒化物半導体の製造方法の実施例について図面を参照しな
がら説明する。

【 0 0 4 6 】

(実施例 1)

本実施例においては、図 1 に示す断面構造を有する p 型窒化物半導体を作製し
た。

【 0 0 4 7 】

まず、表面を鏡面に仕上げられたサファイアからなる基板 1 1 を反応管（図示
せず）内の基板ホルダーに載置した後、基板 1 1 の温度を約 1 0 0 0 ℃として、
窒素ガスを 5 リットル／分及び水素ガスを 5 リットル／分で流しながら、基板 1
1 を約 1 0 分間加熱することにより、基板 1 1 の表面に付着している有機物等の
汚れや水分を除去した。

【 0 0 4 8 】

次に、基板 1 1 の温度を約 5 5 0 ℃にまで降下させ、キャリアガスとして窒素
ガスを約 1 6 リットル／分で流しながら、アンモニアを約 4 リットル／分、TM
G を約 4 0 μ m o l / 分、で供給して、基板 1 1 の表面上に、G a N からなるパ
ッファ層 1 2 を約 0 . 0 3 μ m の厚さで形成した。

【 0 0 4 9 】

次に、反応管への TMG の供給を一旦止めて、基板温度を約 1 0 5 0 ℃にまで
昇温した後、キャリアガスとして窒素ガスを約 1 2 リットル／分及び水素ガスを
約 4 リットル／分で流しながら、アンモニアを約 4 リットル／分、TMG を約 8

0 μmol /分、 Cp_2Mg を約0.2 μmol /分、で供給して、p型ドーパントであるMgをドーブしたGa₂Nからなるp型窒化物半導体層13を、バッファ層12上に、2 μm の厚さで形成した。このp型窒化物半導体層13のMg濃度は約 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。ここでいう水素ガスの流量には、TMGと Cp_2Mg とを気化させるための水素ガスをも含めている。

【0050】

次に、反応管へのTMGと Cp_2Mg との供給を停止した後、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約12リットル/分、水素ガスを約4リットル/分、アンモニアを約4リットル/分、で流しながら、基板11の温度を1050℃から950℃まで約0.5分で降下させた。

【0051】

この後、水素ガスの供給を停止して、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約16リットル/分、アンモニアを約4リットル/分、で流しながら、基板11の温度を950℃から700℃まで約1.2分で降下させた。この時の基板11の温度が略800℃における冷却速度は約210℃/分であった。その後は、アンモニアの供給を停止して、雰囲気ガスとして窒素ガスを約20リットル/分で流しながら、基板11の温度が100℃以下になるまで冷却した。

【0052】

冷却後、反応管からp型窒化物半導体層13がその表面に形成された基板11を取り出し、ポストアニーリングを行うことなく、基板11を5mm角の大きさのチップに切り出し、Van der Pauw法によるホール効果測定を実施したところ、正孔キャリア濃度は $1.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり、低抵抗で且つ良質なp型半導体層が形成できた。冷却前のp型窒化物半導体層13の正孔キャリア濃度は、図3において冷却時間を零に外挿して求まる約 $2.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であったと推測されるので、冷却工程における正孔キャリア濃度の減少を約20%の減少に抑えることができた。

【0053】

(実施例2)

実施例2においては、上記実施例1において、冷却工程における雰囲気条件

を変化させた以外は、上記実施例 1 と同様の手順で p 型窒化物半導体を作製した。

【 0 0 5 4 】

具体的には、p 型窒化物半導体層 1 3 を形成した後、反応管への TMG と Cp_2Mg との供給を停止し、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約 12 リットル/分、水素ガスを約 4 リットル/分、アンモニアを約 4 リットル/分、で流しながら、基板 1 1 の温度を 1050℃ から 700℃ まで約 1.7 分で降下させた。この時、基板 1 1 の温度が 1050℃ から 950℃ まで降下するのに約 0.5 分、950℃ から 700℃ まで降下するのに約 1.2 分を要した。また、この時の基板 1 1 の温度が 800℃ における冷却速度は約 210℃/分であった。

【 0 0 5 5 】

基板 1 1 の温度が 700℃ を下回った後は、水素ガスとアンモニアとの供給を停止して、雰囲気ガスとして窒素ガスを約 20 リットル/分で流しながら、基板 1 1 の温度が 100℃ 以下になるまで冷却した。

【 0 0 5 6 】

冷却後、反応管から p 型窒化物半導体層 1 3 がその表面に形成された基板 1 1 を取り出し、基板 1 1 を 5 mm 角の大きさのチップに切り出し、ホール効果測定を実施したところ、正孔キャリア濃度は約 $4.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。冷却前の p 型窒化物半導体層 1 3 の正孔キャリア濃度は、約 $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であったと推測されるので、冷却工程における正孔キャリア濃度の減少を約 77% の減少に抑えることができた。

【 0 0 5 7 】

(比較例 1)

比較例 1 においては、上記実施例 2 において、冷却工程における冷却時間（あるいは冷却速度）を変化させた以外は、上記実施例 2 と同様の手順で p 型窒化物半導体を作製した。

【 0 0 5 8 】

具体的には、p 型窒化物半導体層 1 3 を形成した後、反応管への TMG と Cp_2Mg との供給を停止し、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約 12 リットル/分、

水素ガスを約4リットル／分、アンモニアを約4リットル／分、で流しながら、基板11の温度を1050℃から700℃まで約5.6分で降下させた。この時、基板11の温度が1050℃から950℃まで降下するのに約1.6分、950℃から700℃まで降下するのに約4.0分を要した。また、この時の基板11の温度が800℃における冷却速度は約63℃／分であった。

【0059】

基板11の温度が700℃を下回った後は、水素ガスとアンモニアとの供給を停止して、雰囲気ガスとして窒素ガスを約20リットル／分で流しながら、基板11の温度が100℃以下になるまで冷却した。

【0060】

冷却後、反応管からp型窒化物半導体層13がその表面に形成された基板11を取り出し、基板11を5mm角の大きさのチップに切り出し、ホール効果測定を実施したところ、正孔キャリア濃度は約 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ で、高抵抗あった。冷却前のp型窒化物半導体層13の正孔キャリア濃度は、約 $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であったと推測されるので、冷却工程において、正孔キャリア濃度は約99%減少した。

【0061】

(実施例3)

図6は、本発明の他の実施の形態に係るp型窒化物半導体を示す構成断面図である。

【0062】

本実施例においては、図6に示す断面構造を有する、p型窒化物半導体層を最上面に配置した窒化物半導体発光素子を作製した。

【0063】

窒化物半導体発光素子は、Siがドーパされたn型GaNからなる基板21上に、ノンドープのGaNからなる第1のn型クラッド層22と、ノンドープのAlGaNからなる第2のn型クラッド層23と、ノンドープのInGaNからなる発光層24と、ノンドープのGaNからなる中間層25と、MgがドーパされたAlGaNからなるp型クラッド層26とが順次積層されて構成されている。

p 型クラッド層 2 6 上には、P t と A u とがこの順に積層されてなる p 側電極 2 7 が形成されており、基板 2 1 が露出された領域上に T i と A u からなる n 側電極 2 8 が形成されている。このように、本発光素子は、発光層 2 4 を挟んで p n 接合が形成されている発光ダイオードである。

【 0 0 6 4 】

以下、前記のように構成された発光ダイオード素子の製造方法について説明する。

【 0 0 6 5 】

まず、表面を鏡面に仕上げられ、S i がドーブされることにより n 型とされている G a N からなる基板 2 1 を反応管（図示せず）内の基板ホルダーに載置した後、基板 2 1 の温度を約 1 1 0 0 ℃として、窒素ガスを 4 リットル／分、水素ガスを 4 リットル／分、アンモニアを 2 リットル／分で流しながら、基板 2 1 を約 1 分間加熱することにより、基板 2 1 の表面に付着している有機物等の汚れや水分を除去した。

【 0 0 6 6 】

次に、基板 2 1 の温度を約 1 1 0 0 ℃に保持したままで、キャリアガスとして窒素ガスを約 1 3 リットル／分及び水素ガスを約 3 リットル／分で流しながら、アンモニアを約 4 リットル／分、TMG を約 8 0 μ m o l / 分、で供給して、ノンドープの G a N からなる第 1 の n 型クラッド層 2 2 を 0. 5 μ m の厚さで形成した。

【 0 0 6 7 】

第 1 の n 型クラッド層 2 2 を形成後、基板 2 1 の温度を約 1 1 0 0 ℃に保持したままで、キャリアガスとして窒素ガスを約 1 5 リットル／分及び水素ガスを約 3 リットル／分で流しながら、アンモニアを約 2 リットル／分、TMG を約 4 0 μ m o l / 分、トリメチルアルミニウム（以下、TMA と略称する。）を約 3 μ m o l / 分、で供給して、ノンドープの A l_{0.05}G a_{0.95}N からなる第 2 の n 型クラッド層 2 3 を 0. 0 5 μ m の厚さで形成した。

【 0 0 6 8 】

第 2 の n 型クラッド層 2 3 を形成後、TMG と TMA の供給を止め、基板 2 1

の温度を約700℃にまで降下させ、この温度に維持して、キャリアガスとして窒素ガスを約14リットル/分、アンモニアを約6リットル/分、TMGを約4 $\mu\text{m}\circ 1$ /分、トリメチルインジウム（以下、TMIと略称する。）を約1 $\mu\text{m}\circ 1$ /分、で供給して、ノンドープの $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ からなる単一量子井戸構造の発光層24を0.002 μm の厚さで形成した。

【0069】

発光層24を成長後、TMIの供給を止め、キャリアガスとして窒素ガスを約14リットル/分で流しながら、アンモニアを6リットル/分、TMGを2 $\mu\text{m}\circ 1$ /分で供給して、基板21の温度を1050℃に向けて昇温させながら、ノンドープのGaNからなる中間層25を0.004 μm の厚さで成長させた。

【0070】

基板21の温度が1050℃に達したら、キャリアガスとして窒素ガスを14リットル/分及び水素ガスを4リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40 $\mu\text{m}\circ 1$ /分、TMAを3 $\mu\text{m}\circ 1$ /分、 Cp_2Mg を0.4 $\mu\text{m}\circ 1$ /分、で供給して、Mgをドープした $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ からなるp型クラッド層26を0.2 μm の厚さで成長させた。このp型クラッド層26のMg濃度は約 $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。

【0071】

p型クラッド層26を成長後、TMGとTMAと Cp_2Mg の供給を止め、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約14リットル/分、水素ガスを約4リットル/分、アンモニアを約2リットル/分、で流しながら、基板21の温度を1050℃から950℃まで約0.5分で降下させた。

【0072】

この後、水素ガスの供給を停止して、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約18リットル/分、アンモニアを約2リットル/分、で流しながら、基板21の温度を950℃から700℃まで約1.2分で降下させた。この時の基板21の温度が略800℃における冷却速度は約210℃/分であった。

【0073】

基板21の温度が700℃を下回ってから、アンモニアの供給を停止して、雰

囲気ガスとして窒素ガスを約20リットル／分で流しながら、基板21の温度が100℃以下になるまで冷却した後、基板21を反応管から取り出した。

【0074】

得られた窒化物半導体層、特に、p型クラッド層26は、ドーピングされたMgを活性化させるためのポストアニーリングを行なわなくても、低抵抗で且つ良質なp型半導体層であった。

【0075】

このようにして形成した窒化物半導体からなる積層構造に対して、ポストアニールを施すことなく、その表面上にCVD法によりSiO₂膜を堆積させた後、フォトリソグラフィとウェットエッチングにより略方形状にパターンニングしてエッチング用のSiO₂マスクを形成させた。そして、反応性イオンエッチング法により、p型クラッド層26と中間層25と発光層24と第2のn型クラッド層23と第1のn型クラッド層22と基板21の一部を約1μmの深さで積層方向と逆の方向に向かって除去させて、基板21の表面を露出させた。そして、フォトリソグラフィと蒸着法により、露出させた基板21の表面上の一部に、0.1μm厚のTiと0.5μm厚のAuを積層したn側電極28を蒸着形成させた。さらに、エッチング用のSiO₂マスクをウェットエッチングにより除去させた後、フォトリソグラフィと蒸着法により、p型クラッド層26の表面上のほぼ全面に、0.3μm厚のPtと0.5μm厚のAuとからなるp側電極27を蒸着形成させた。

【0076】

この後、基板21の裏面を研磨して100μm程度の厚さに調整し、スクライブによりチップ状に分離した。

【0077】

上述の結果、図6に示す窒化物半導体発光素子が得られた。

【0078】

この発光素子を、電極形成面側を下向きにして、正負一对の電極を有するSiダイオードの上にAuバンプにより接着させた。このとき、発光素子のp側電極27およびn側電極28が、それぞれSiダイオードの負電極および正電極と接

続されるようにして発光素子を搭載する。この後、発光素子を搭載させた Si ダイオードを、Agペーストによりシステム上に載置し、Si ダイオードの正電極をシステム上の電極にワイヤで結線し、その後樹脂モールドして発光ダイオードを作製した。この発光ダイオードを 20 mA の順方向電流で駆動したところ、ピーク発光波長 470 nm の青色で発光し、基板 21 の裏面側から均一な面発光が得られた。このときの発光出力は 4 mW であり、順方向動作電圧は 3.4 V であった。

【0079】

以上説明したように、本実施例によると、p 型窒化物半導体層形成工程において、p 型クラッド層 26 として低抵抗で且つ高品質の p 型半導体層を形成でき、さらに、冷却工程において、p 型クラッド層 26 の低抵抗性を維持して冷却することができる。その結果、ポストアニーリング等の特別な処理を実施することなく、低電圧及び高出力で動作する窒化物半導体発光素子を実現できる。

【0080】

【発明の効果】

本発明に係る p 型窒化物半導体の製造方法によると、基板上に低抵抗の p 型窒化物半導体層を形成しておき、冷却工程における特定の基板温度範囲において、p 型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合わせ、又は雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合わせで p 型窒化物半導体層を冷却するため、ポストアニーリング等の特別な処理を行なうことなく、低抵抗で結晶品質に優れる p 型窒化物半導体を得ることができる。

【0081】

また、p 型窒化物半導体の製造工程を簡略化できるので、p 型窒化物半導体を用いた窒化物半導体素子の製造コストを低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施の形態に係る p 型窒化物半導体を示す構成断面図

【図 2】

本発明の一実施の形態に係る p 型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する基板保持温度依存性を示すグラフ

【図 3】

本発明の一実施の形態に係る p 型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する略 9 5 0℃から略 7 0 0℃までの基板冷却時間依存性を示すグラフ

【図 4】

本発明の一実施の形態に係る p 型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における雰囲気の水素濃度と略 9 5 0℃から略 7 0 0℃までの基板冷却時間の関係を示すグラフ

【図 5】

本発明の一実施の形態に係る p 型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における雰囲気の水素濃度と略 8 0 0℃における基板冷却速度の関係を示すグラフ

【図 6】

本発明の他の実施の形態に係る p 型窒化物半導体を示す構成断面図

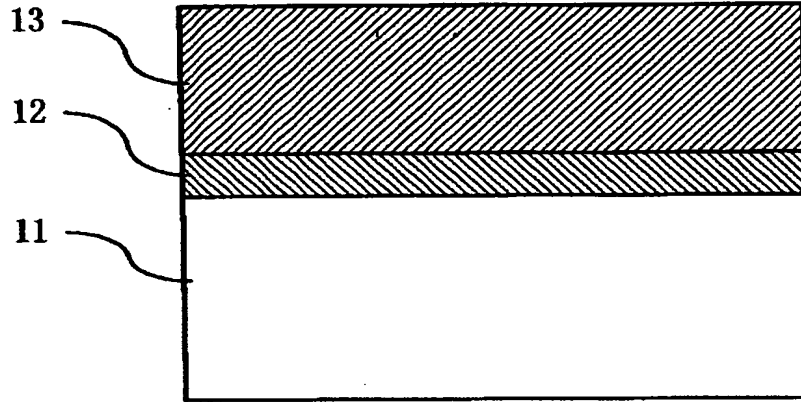
【符号の説明】

- 1 1 基板
- 1 2 バッファ層
- 1 3 p 型窒化物半導体層
- 2 1 基板
- 2 2 第 1 の n 型クラッド層
- 2 3 第 2 の n 型クラッド層
- 2 4 発光層
- 2 5 中間層
- 2 6 p 型クラッド層
- 2 7 p 側電極
- 2 8 n 側電極

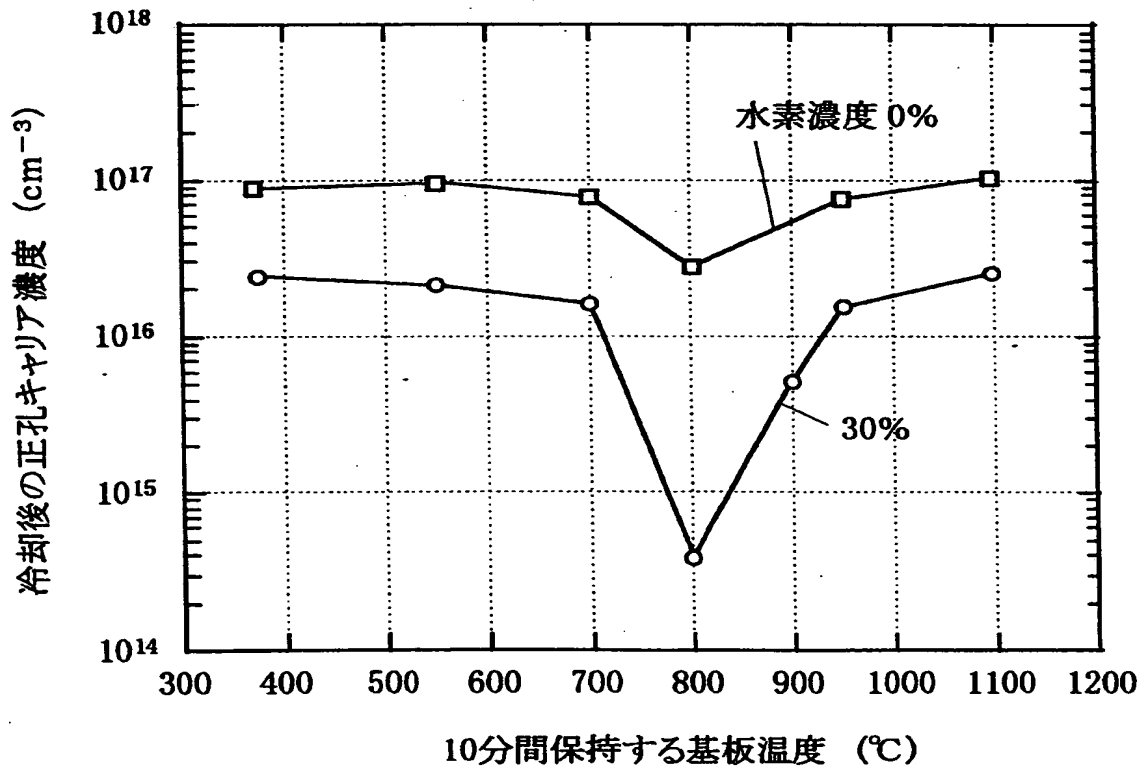
【書類名】

図面

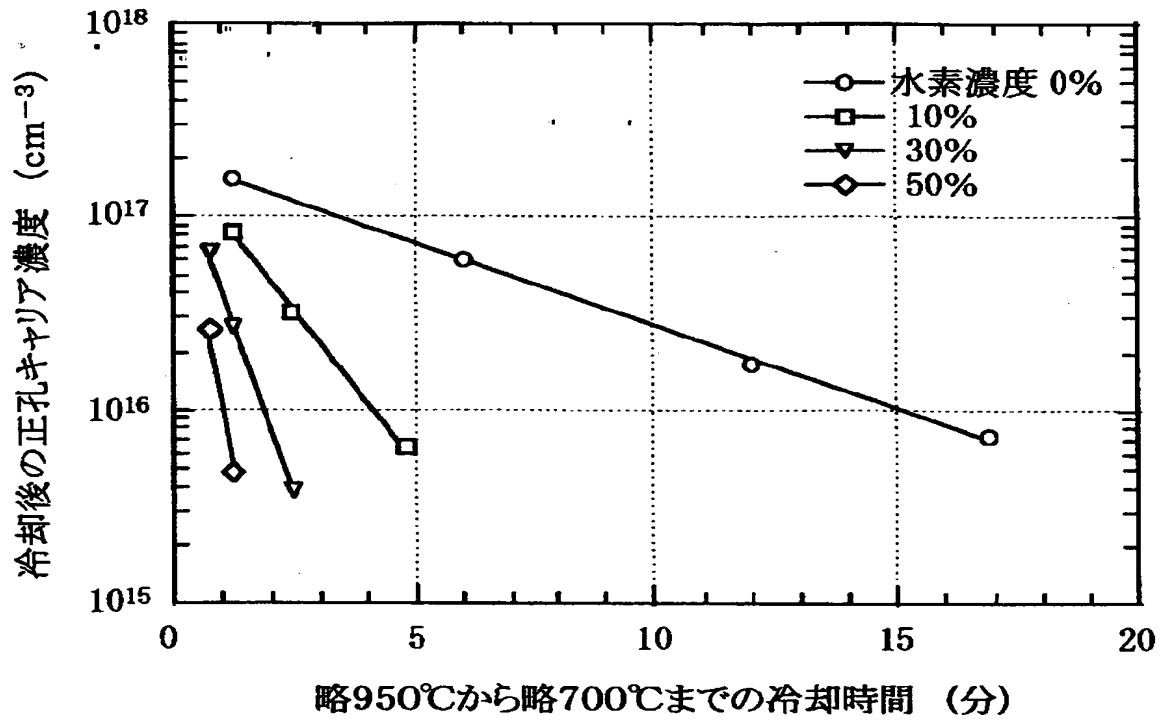
【図 1】



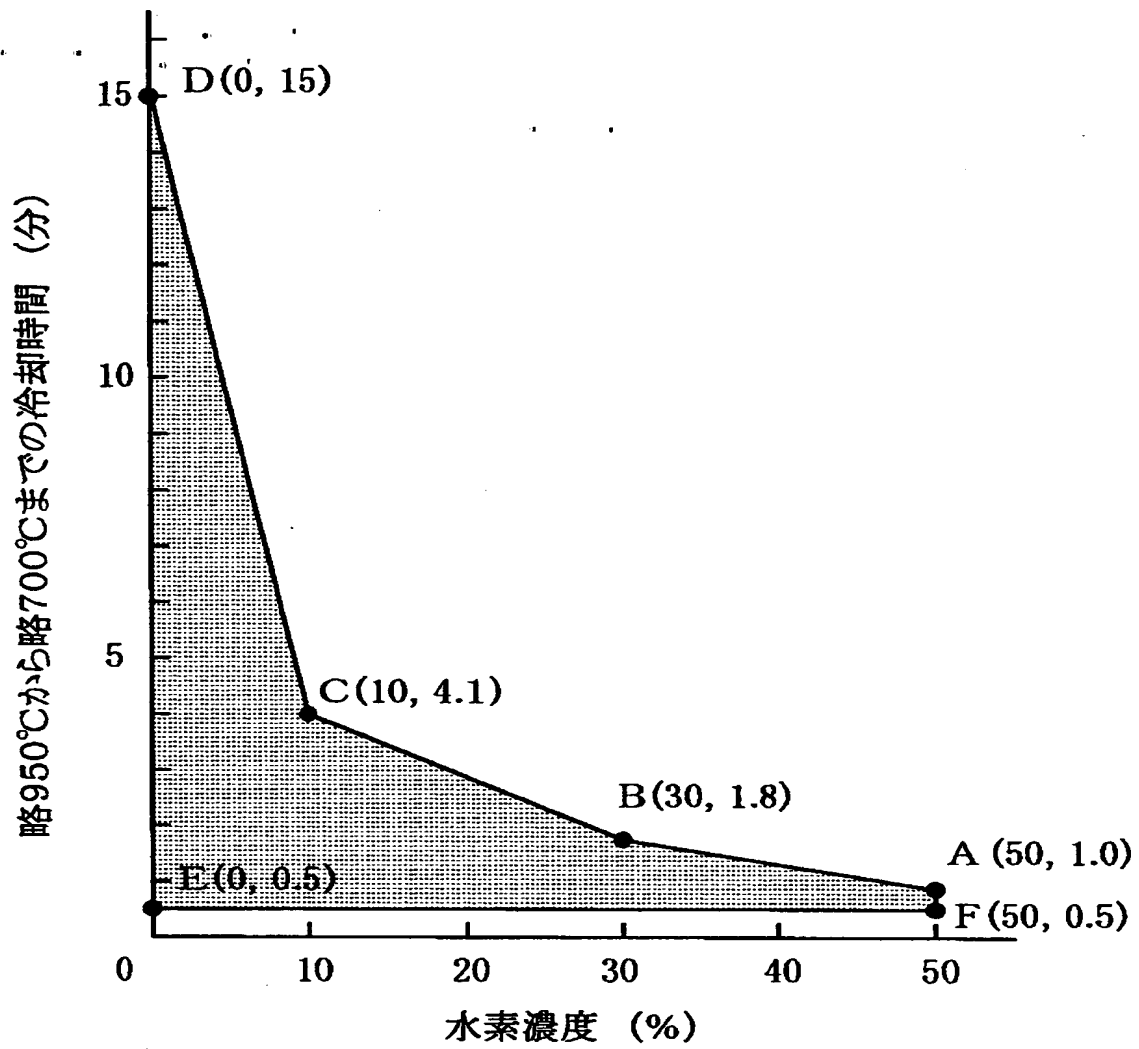
【図 2】



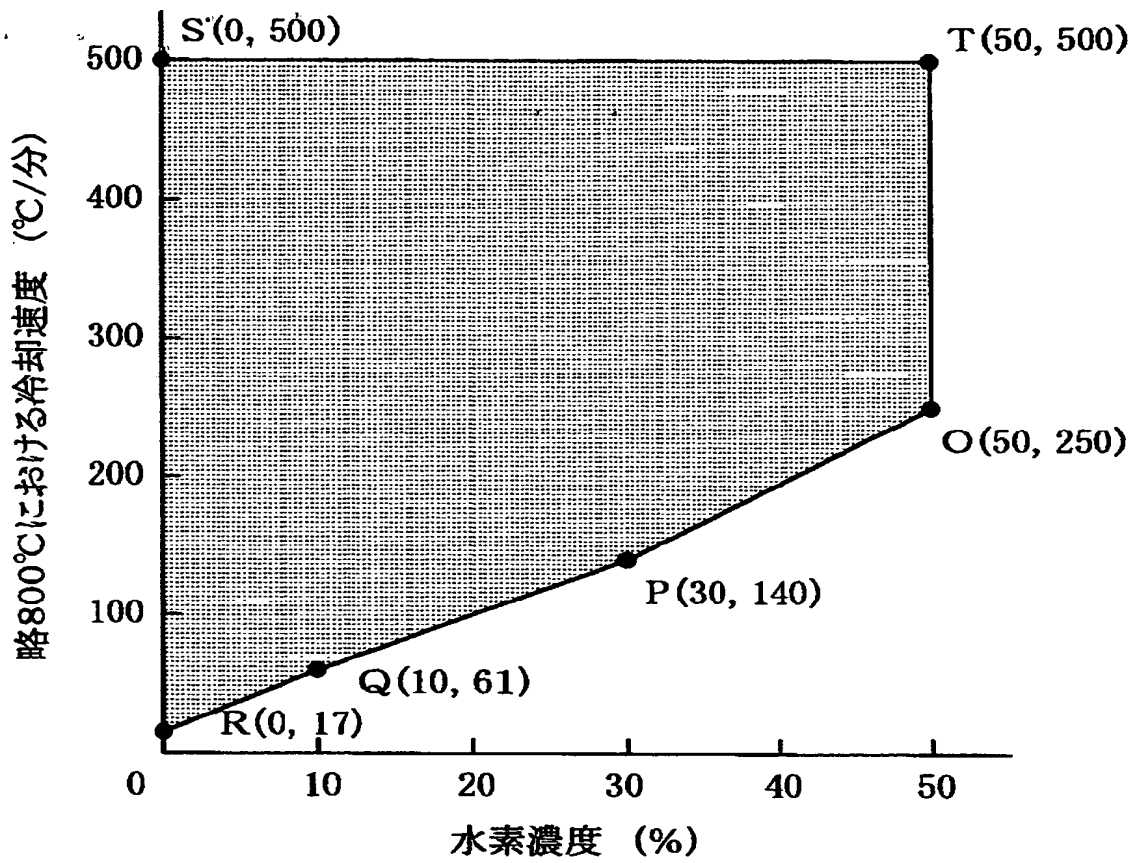
【図 3】



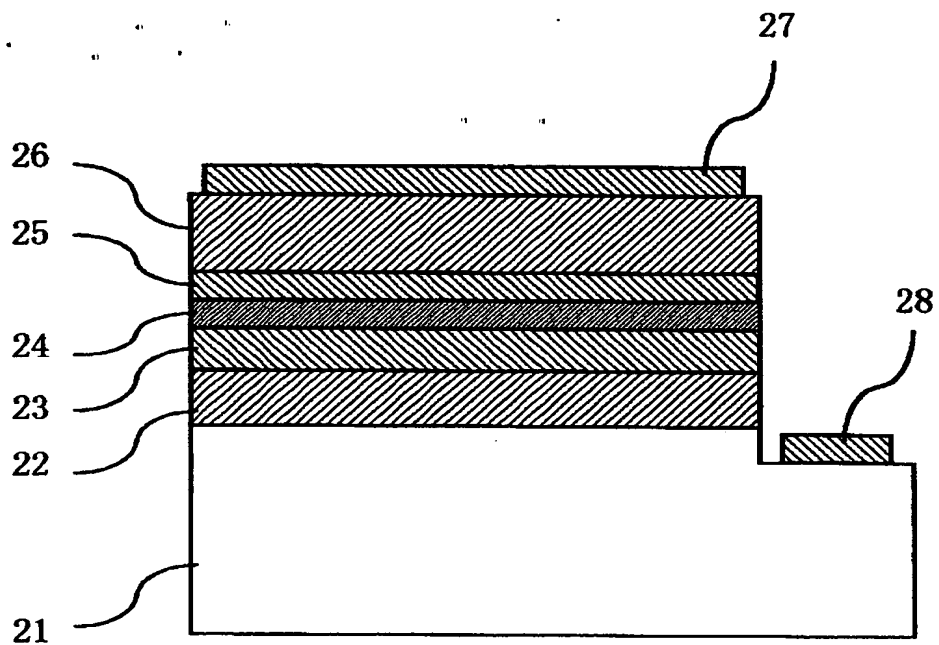
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 形成後のアニーリングを行なうことなく良質な p 型窒化物半導体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 基板温度を約 1 0 5 0℃にして、Mg がドーピングされた GaN からなる p 型窒化物半導体層を成長させる。その後、冷却工程において、基板温度が略 9 5 0℃～略 7 0 0℃の間に、雰囲気の水素濃度 (%) を X 軸、冷却時間 (分) を Y 軸とし、座標を (X、Y) として、点 A (5 0、1. 0)、点 B (3 0、1. 8)、点 C (1 0、4. 1)、点 D (0、1 5)、点 E (0、0. 5)、及び点 F (5 0、0. 5) で表される各点によって囲まれた領域 A B C D E F 内で規定される雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合わせで冷却する。

【選択図】 図 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社